

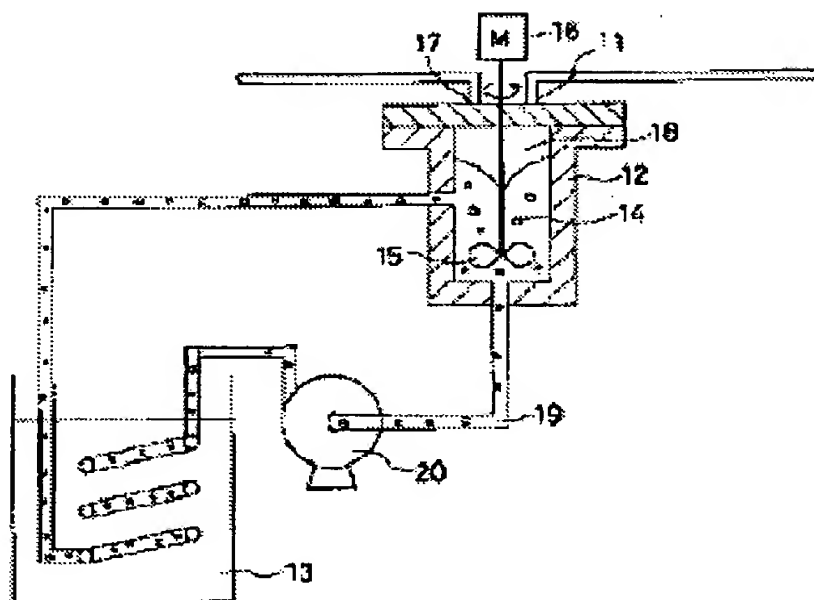
## HYDROGEN STORAGE OR RELEASE METHOD USING METALLIC HYDRIDE SLURRY

Patent number: JP6174196  
Publication date: 1994-06-24  
Inventor: ITO DAISHIN  
Applicant: MITSUI ENG & SHIPBUILD CO LTD  
Classification:  
- international: F17C11/00; B01D53/10; C01B3/00  
- european:  
Application number: JP19920324375 19921203  
Priority number(s):

### Abstract of JP6174196

**PURPOSE:** To facilitate temperature control, to avoid trouble due to atomization of metallic hydride and further to arbitrarily control hydrogen storage and release speed.

**CONSTITUTION:** An autoclave 12 is charged with 2800g slurry of 30wt.% lanthanum nickel, kneading 2000g inactive silicon oil in 800g lanthanum nickel 30 to 300 $\mu$ m crushed, the slurry is circulated between the autoclave 12 and a heat exchanger 13 by a slurry circulating line 19 and adjusted to 30 deg.C, under this condition hydrogen of 10atm is introduced from a hydrogen inlet 11, a stirrer 15 is rotated at 500 to 2000rpm, and a hydrogen storage speed is controlled in accordance with a rotational speed. The slurry is adjusted to 80 deg.C, a gaseous phase part 18 of the autoclave 12 is lowered down to the atmospheric pressure, the stirrer 15 is rotated at 500 to 2000rpm, and a hydrogen release speed is controlled in accordance with the rotational speed. In this way, the hydrogen storage release speed can be arbitrarily controlled.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-174196

(43) 公開日 平成6年(1994)6月24日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 1 7 C 11/00	C	7031-3E		
B 0 1 D 53/10				
C 0 1 B 3/00	A			
// C 2 2 C 19/00	F			

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁)

(21) 出願番号	特願平4-324375	(71) 出願人	000005902 三井造船株式会社 東京都中央区築地5丁目6番4号
(22) 出願日	平成4年(1992)12月3日	(72) 発明者	伊藤 大伸 千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船 株式会社千葉事業所内
		(74) 代理人	弁理士 川北 武長

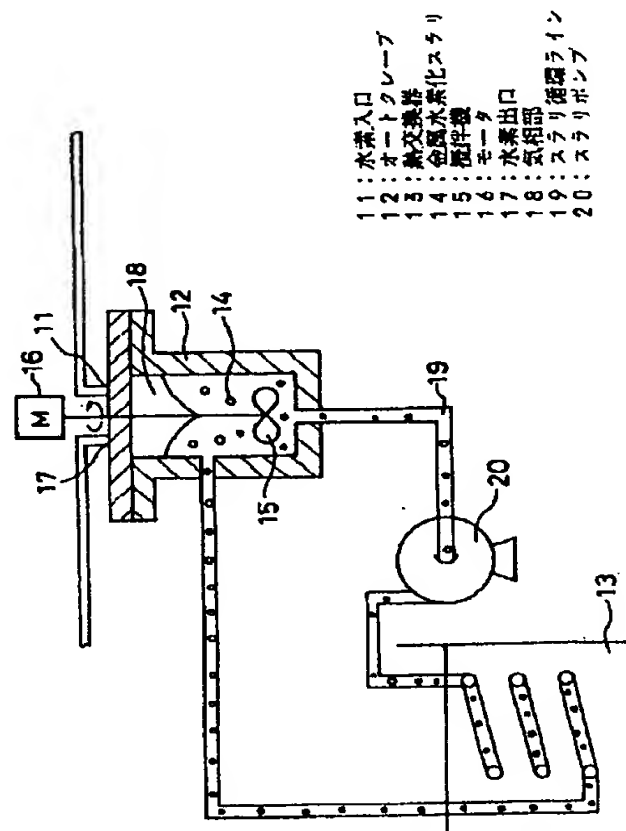
(54) 【発明の名称】 金属水素化物スラリを用いた水素の吸蔵または放出方法

(57) 【要約】

【目的】 温度制御が容易で、金属水素化物の微粒化によるトラブルを回避し、しかも水素の吸蔵・放出速度を任意に制御することができる水素の吸蔵・放出方法を提供する。

【構成】 30~300 $\mu$ mに粉碎したランタンニッケル800gと、これに不活性のシリコンオイル2000gとを混練した、ランタンニッケル30重量%のスラリ2800gをオートクレーブ12に充填し、スラリ循環ライン19によってスラリをオートクレーブ12と熱交換器13との間を循環させて30℃に調整し、この状態で水素入口11から10atmの水素を導入し、攪拌機15を500~2000rpmで回転させ、回転数に応じて水素吸蔵速度を制御する。またスラリを80℃に調節し、オートクレーブ12の気相部18を大気圧まで降圧し、攪拌機15の回転数を500~2000rpmで回転し、回転数に応じて水素放出速度を制御する。

【効果】 水素の吸蔵・放出速度を任意に制御することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒状の金属水素化物と該金属水素化物に対して不活性の溶媒とを混練した金属水素化物スラリーを用いた水素の吸蔵または放出方法において、前記金属水素化物スラリーと水素ガスとを該金属水素化物スラリーの攪拌下に接触させ、その攪拌速度に基いて水素の吸蔵または放出速度を制御することを特徴とする金属水素化物スラリーを用いた水素の吸蔵または放出方法。

【請求項2】 前記金属水素化物スラリーを、水素を吸蔵または放出するスラリー貯槽と熱交換器との間で循環させることにより、該金属水素化物スラリーの水素吸蔵温度または水素放出温度を調節することを特徴とする請求項1記載の金属水素化物スラリーを用いた水素の吸蔵または放出方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属水素化物スラリーを用いた水素の吸蔵または放出方法に係り、特に水素の貯蔵用タンク、冷暖房装置、蓄熱装置等に適用できる、水素の吸蔵または放出時に吸熱または発熱する特性がある金属水素化物スラリーを用いた水素の吸蔵または放出方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】図5は、従来の、金属水素化物を用いた水素の吸蔵または放出方法に用いる装置の説明図である。この装置は、水素の給排出口21、熱媒体の流入口22および流出口23を有するステンレス製の円筒容器24と、該円筒容器24内を水素の給排出口21側の水素側スペース25と、熱媒体流入口22および流出口23が設けられた、熱媒体流路26となる熱媒体スペースとに分割する仕切板27と、該仕切板27を貫通し、開放端が水素側スペース25内、閉塞端が熱媒体流路26内となるように、円筒容器24の長さ方向に沿って複数配置された収納パイプ30と、該収納パイプ30の収納部29と、収納パイプ30の開放端に金属水素化物の充填口31を形成するとともに、前記収納部29の端部壁となる堰またはフィルター32とから主として構成されており、前記金属水素化物の収納部29には数百 $\mu\text{m}$ に粉砕された粒状金属水素化物28が充填されている。

【0003】このような装置を用い、熱媒体流路26に熱媒体を流通させて収納パイプ30に充填された粒状金属水素化物28を、例えば30℃に調節した後、水素給排出口21から、例えば10気圧の水素が導入される。導入された水素は、水素側スペース25を流れ、各収納パイプ30の充填口31を経て収納部29に流入し、ここで粒状金属水素化物28に吸蔵される。一方、水素を放出する際は、金属水素化物28の充填層を、例えば80℃とし、収納部29内を大気圧に減圧することにより、前記吸蔵された水素が放出され、水素給排出口21を経て回収される。

【0004】このような従来技術において、金属水素化物による水素の吸蔵または放出速度の調整は、熱媒体による金属水素化物充填層の温度を制御することにより行われるが、金属水素化物の熱伝導率が1~1.5 kcal/mh℃程度、圧密された粒状金属水素化物の熱伝導率は0.5 kcal/mh℃と低いことから、水素の吸蔵、放出に伴う反応熱による温度変化を熱媒体で制御することが困難となる。従って、金属水素化物の充填部に温度分布が生じ、水素の吸蔵および放出がスムーズに行われないという問題があった。

【0005】また、水素の吸蔵または放出により、金属水素化物の粒径は数~数十 $\mu\text{m}$ に微細化されるので、この微細金属水素化物の微粒子が飛散することによるトラブルが発生し、さらに空気中の酸素と直接接触した場合は自然着火する危険性があった。また、上記従来技術に使用される装置は、伝熱面積を広くとる必要があるために金属水素化物の収納部の形状を複雑にする必要があること、放出される水素と熱媒体との混合を防止するために容器内に仕切板を設けなければならないこと等装置作成時に多大な労力が必要となるという欠点がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、金属水素化物の温度コントロールが容易で、微粒化によるトラブルの発生がなく、しかも水素の吸蔵または放出速度を任意に制御することができる、金属水素化物スラリーを用いた水素の吸蔵または放出方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、金属水素化物の温度コントロール性を向上するためには、粒状金属水素化物を攪拌する必要があること、微粒化した金属水素化物の飛散を防止するためには該粒状金属水素化物をこれと化学的に反応しない溶媒と混合してスラリー化すればよいこと等に着目し、前記粒状金属水素化物とこれに不活性の溶媒とを混練したスラリーと、水素ガスとを前記スラリーの攪拌下に接触させることにより、該スラリーの攪拌速度に応じて水素の吸蔵または放出速度を制御できることを見出し、本発明に到達した。

【0008】すなわち本願の第1の発明は、粒状の金属水素化物と該金属水素化物に対して不活性の溶媒とを混練した金属水素化物スラリーを用いた水素の吸蔵または放出方法において、前記金属水素化物スラリーと水素ガスとを該金属水素化物スラリーの攪拌下に接触させ、その攪拌速度に基いて水素の吸蔵または放出速度を制御することを特徴とする。

【0009】第2の発明は、前記第1の発明において、金属水素化物スラリーを、水素を吸蔵または放出するスラリー貯槽と熱交換器との間で循環させることにより、該金属水素化物スラリーの水素吸蔵温度または水素放出温度を調節することを特徴とする。

## 【0010】

【作用】粒状金属水素化物と、これと不活性の溶媒とを混練したスラリを水素の吸蔵剤として用いたことにより、前記溶媒が粒状金属水素化物に対して熱媒体としても機能するので、熱効率が向上し、前記金属水素化物スラリ（以下、単にスラリという）の温度制御性が著しく改善される。従って水素の吸蔵・放出がスムーズとなり、スラリの攪拌速度（攪拌機の回転数）を変化させることによって水素の吸蔵および放出速度を制御することができる。

## 【0011】

【実施例】次に本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。図1は、本発明の一実施例に用いた水素吸蔵・放出装置の説明図である。この装置は、水素の入口1および出口7を有する内容量1500mlのステンレス製のオートクレーブ2と、該オートクレーブ2の温度を調節するヒータ3と、8枚タービン翼を有する攪拌機5と、該攪拌機5を回転するモータ6とから主として構成されており、オートクレーブ2には所定量のスラリが充填されている。このスラリは、数十〜数百 $\mu\text{m}$ に粉碎された金属水素化物、例えばランタンニッケルと、該ランタンニッケルとは化学的に不活性のシリコンオイルを、前記ランタンニッケル濃度が70重量%になるように混合してスラリ化したものである。

【0012】このような装置およびスラリを用い、スラリの充填量を866g、スラリ温度を30℃とし、この状態で水素の入口1から、例えば10atmの水素ガスを投入し、攪拌機5を300〜1200rpmで回転してレイノルズ数が1500以上の乱流域を形成したところ、攪拌機5の回転数に応じて指数関数的に水素の吸蔵速度が変化した。

【0013】図2は、本実施例で得られた攪拌機5の回転数と水素の吸蔵速度との関係を示す図である。図においてスラリ1g当りの水素の吸蔵速度は、

$$\text{水素吸蔵速度 (Ncc/min)} = A \cdot \log (\text{攪拌機の回転数 } n) + B$$

A、Bは金属水素化物、溶媒、温度、攪拌機等によって決まる定数で示されることが分かる。

【0014】一方、スラリ温度を80℃とし、オートクレーブ2の気相部8の圧力を大気圧(1atm)に減圧し、攪拌機5を300〜1200rpmで回転してレイノルズ数が1500以上の乱流域を形成したところ、水素出口7から前記攪拌機5の回転数に応じた速度で水素が放出された。図3は、本実施例で得られた攪拌機5の回転数と水素の放出速度との関係を示す図である。図において、スラリ1g当りの水素放出速度は、

$$\text{水素放出速度 (Ncc/min)} = A \cdot \log (\text{攪拌機の回転数 } n) + B$$

A、Bは金属水素化物、溶媒、温度、攪拌機等によって決まる定数で示されることが分かる。本実施例によれば、

ば、攪拌機の回転数を可変することにより、水素の吸蔵・放出速度を任意に制御することが可能となる。

【0015】本実施例において、スラリの攪拌速度として攪拌機の回転数を用いた。本実施例において金属水素化物としては、ランタンニッケル系をはじめ、チタン鉄

(TiFe)系、TiCo系、ミッシュメタル系金属水素化物等が使用できる。金属水素化物の粒径は100〜

300 $\mu\text{m}$ が好ましい。また金属水素化物と反応しない溶媒は金属水素化物の種類によって異なるが、シリコンオイルの外、例えばn-ウンデカンのような高沸点炭化水素等を使用することができる。スラリ中の金属水素化物の濃度は、金属水素化物または溶媒の種類によって異なるが、例えば10〜70wt%が好ましい。

【0016】また、本発明において、スラリの加熱、冷却効果をより向上させるため、熱交換器を設け、スラリを熱交換器とスラリタンク間で循環させることもできる。図4は、本発明の他実施例に使用される水素吸蔵・放出装置である。この装置は、水素の入口11および出口17を有する、内容量960mlのステンレス製のオートクレーブ12と、該オートクレーブ12に設けられた、8枚のタービン翼を有する攪拌機15と、該攪拌機15を回転するモータ16と、前記オートクレーブ12の底部から流出し、熱交換器13を経て側部に流入するスラリ循環ライン19と、該スラリ循環ライン19に設けられたスラリポンプ20とから主として構成されている。18はオートクレーブ12内の気相部である。

【0017】このような構成の装置を用い、30〜300 $\mu\text{m}$ に粉碎したランタンニッケル800gとシリコンオイル2000gとを混練した、ランタンニッケル30重量%のスラリ2800gをオートクレーブ12に充填し、スラリ循環ライン19によって前記スラリをオートクレーブ12と熱交換器13との間で41ml/minの流量で循環して該スラリを30℃に調整した。この状態で水素入口11から10atmの水素を導入し、攪拌機15を500〜2000rpmで可変して攪拌したところ、図2と同じように攪拌機15の回転数に応じてスラリ1g当りの水素吸蔵速度が変化した。また、前記熱交換器13の熱媒体を制御して前記スラリを80℃とし、オートクレーブ12の気相部18の圧力を大気圧(1atm)にし、この状態で攪拌機15の回転数を可変したところ、図3と同じように攪拌機15の回転数に応じてスラリ1g当りの水素放出速度が変化した。

【0018】本実施例によれば、攪拌機の回転数に応じて任意の水素吸蔵または放出速度を得ることができる。従って本発明を、例えば冷暖房装置、蓄熱装置に適用することにより、より細かい温度コントロールが可能となる。また水素吸蔵タンクとして利用すれば、一定量の水素の供給が可能となる。本実施例によれば、水素の吸蔵・放出剤として粒状金属水素化物と溶媒とを混練したスラリを用いたことにより、輸送および取り扱いが容易と

5

なるだけでなく、前記溶媒が金属水素化物への熱媒体としても機能するので、伝熱効率が向上し、熱コントロールが容易となる。従って水素の吸蔵または放出がスムーズなものとなる。また、熱交換器13における総括伝熱係数も大きくなる。さらに、従来のように固体-気体接触でなく、気体-液体接触となるので、タンクおよび熱交換器として構造の簡単なものを使用することができる。

【0019】また本実施例によれば、水素の吸蔵・放出によって金属水素化物の粒径が数〜数十 $\mu\text{m}$ に粉碎されるが、溶媒と混練した金属水素化物スラリーを用いたことにより、粒状金属水素化物の気相中への飛散を防止することができる。従って、金属水素化物粉末がガス配管中に飛散することによって生じるトラブルを回避することができる。また、微粒化した金属水素化物が直接空気と接触することがないので、該金属水素化物が自然着火する危険性を回避することができる。

【0020】本実施例において、スラリーポンプとしてラジアルベーンポンプを、また熱交換器としてステンレス製のコイル式熱交換器を使用した。ポンプとして、例

えばネジ式ポンプ、熱交換器として、例えば、シェルアンドチューブを使用してもよい。

【0021】  
【発明の効果】本願の第1の発明によれば、粒状金属水

6

素化物と、これと不活性の溶媒を混練したスラリーを用いて水素の吸蔵・放出を行なうことにより、水素の吸蔵・放出速度を攪拌機の回転数によって任意に制御することができるので、例えば冷暖房装置、蓄熱装置等に適用した場合、冷暖房量または蓄熱量のより細かいコントロールが可能となる。

【0022】本願の第2の発明によれば、上記第1の発明の効果に加え、水素吸蔵合金スラリーの温度コントロールが容易となり、水素の吸蔵または放出をさらにスムーズに行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】、

【図2】、

【図3】本発明の一実施例を示す説明図。

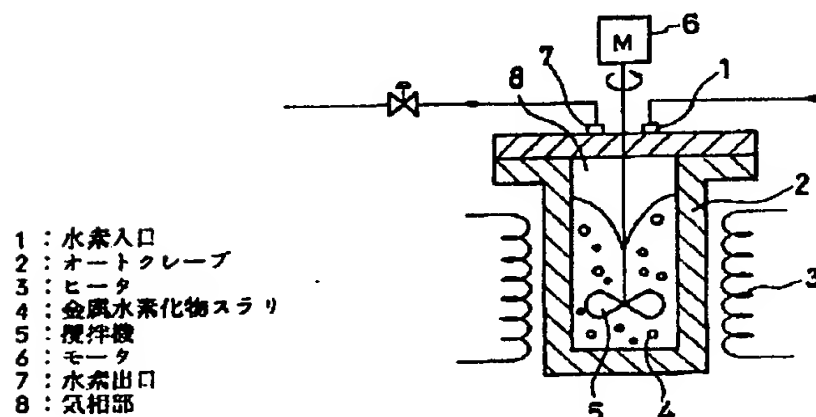
【図4】本発明の他の実施例に使用する装置の説明図。

【図5】従来技術の説明図。

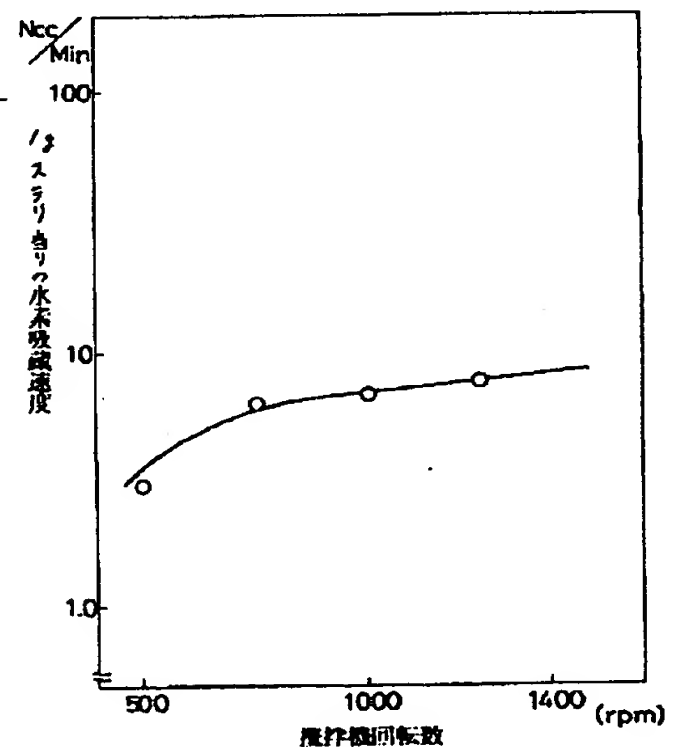
【符号の説明】

1…水素入口、2…オートクレーブ、3…ヒータ、4…金属水素化物スラリー、5…攪拌機、6…モータ、7…水素出口、8…気相部、11…水素入口、12…オートクレーブ、13…熱交換器、14…金属水素化物スラリー、15…攪拌機、16…モータ、17…水素出口、18…気相部、19…スラリー循環ライン、20…スラリーポンプ。

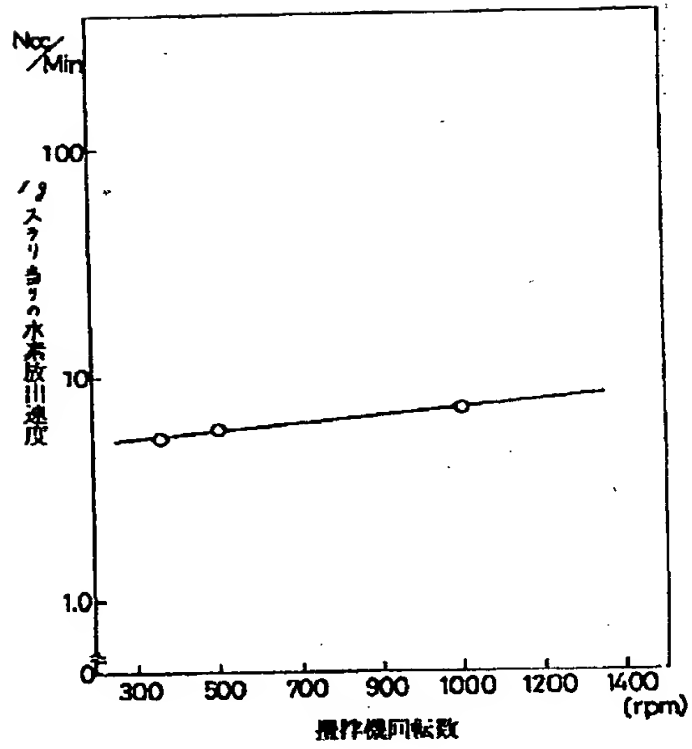
【図1】



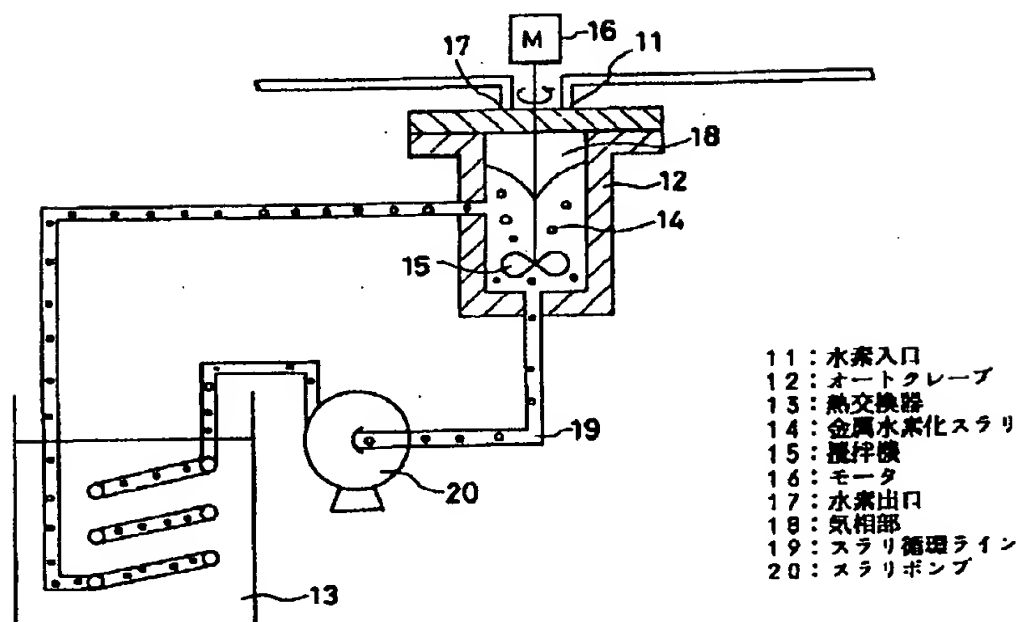
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

